

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
31 mai 2001 (31.05.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/38249 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: C03C 23/00,
21/00

Géraldine [FR/FR]; 26b, boulevard Diderot, F-75012
Paris (FR). GAUME, Olivier [FR/FR]; 5, rue Maryse
Hilsz, F-92300 Levallois Perret (FR). GY, René [FR/FR];
6, rue Arthur Rimbaud, F-93140 Bondy (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/03242

(74) Mandataires: LE CAM, Stéphane etc.; Saint-Gobain
Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervil-
liers (FR).

(22) Date de dépôt international:
22 novembre 2000 (22.11.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(81) États désignés (*national*): CA, CN, JP, KR, SG, US.

(26) Langue de publication: français

(84) États désignés (*régional*): brevet européen (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, TR).

(30) Données relatives à la priorité:
99/14676 22 novembre 1999 (22.11.1999) FR

Publiée:
— Avec rapport de recherche internationale.

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*): SAINT-
GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18, avenue d'Al-
sace, F-92400 Courbevoie (FR).

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.*

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*): DUISIT,

(54) Title: METHOD FOR TREATING GLASS SUBSTRATES AND GLASS SUBSTRATES FOR PRODUCING DISPLAY
SCREENS

(54) Titre: PROCEDE DE TRAITEMENT DE SUBSTRATS EN VERRE ET SUBSTRATS EN VERRE POUR LA REALISA-
TION D'ECRANS DE VISUALISATION

(57) Abstract: The invention concerns a method for treating glass sheets consisting of a glass composition having a strain point
higher than 540 °C, designed for producing a display screen, said method comprising at least a ion-exchange treatment on at least
part of the glass sheet surface and a heating and annealing treatment.

(57) Abrégé: L'invention a pour objet un procédé de traitement d'une feuille de verre constituée d'une composition de verre pré-
sentant un Strain Point supérieur à 540 °C, destinée à la réalisation d'un écran de visualisation, ledit procédé comportant au moins
un traitement d'échange ionique sur au moins une partie de la surface de la feuille de verre et un traitement de précompaction.

WO 01/38249 A1

5

**PROCEDE DE TRAITEMENT DE SUBSTRATS EN VERRE
ET SUBSTRATS EN VERRE POUR LA REALISATION
D'ECRANS DE VISUALISATION**

10

L'invention concerne un procédé de traitement de substrats en verre, et plus spécifiquement de feuilles de verre, destinés à être ultérieurement revêtus de couches ou autres revêtements pour la réalisation d'écrans de visualisation.

15

Les écrans de visualisation concernés par l'invention sont notamment les écrans à plasma de tous types, les écrans à émission de champs (FED), les écrans électroluminescents, les écrans LCD (Liquid Cristal Display) et plus généralement tous les écrans de visualisation dont les substrats en verre vont subir des traitements thermiques au cours de la réalisation de l'écran.

20

L'invention sera plus particulièrement décrite en référence à la réalisation d'un écran plasma qui se compose essentiellement de deux feuilles de verre. Sur au moins l'une de ces feuilles de verre sont déposés un ou plusieurs réseaux d'électrodes, une couche d'un matériau diélectrique et des couches constituées de matériaux luminophores correspondant par exemple aux couleurs verte, rouge et bleue. Avant d'être assemblées l'une à l'autre, les feuilles de verre reçoivent encore des barrières et des espaceurs dont les fonctions consistent à former une multitude de cellules et au maintien d'une distance entre les deux feuilles de verre.

25

L'ensemble de ces réalisations d'électrodes, de couches ou encore d'espaceurs s'accompagne de traitements thermiques.

30

Les compositions de verre habituellement utilisées pour ce type de substrat sont du type silico-sodo-calcique qui, si elles sont utilisées telles quelles, subissent des variations dimensionnelles lors des traitements thermiques évoqués précédemment du fait des températures atteintes qui sont supérieures

aux températures de Strain Point desdites compositions.

Ces variations dimensionnelles qui apparaissent sont pour d'autres applications négligeables. Par contre, dans le cas des écrans de visualisation précités, une grande précision dimensionnelle est requise, notamment pour
5 permettre la réalisation de cellules unitaires où se formera un plasma. En effet, les précisions de réalisation de ces cellules ou plus exactement la précision de dépôt des différentes couches précédemment évoquées influe directement sur la qualité de fonctionnement de l'écran. La précision de l'alignement des électrodes et des différents dépôts permet d'améliorer la résolution de l'écran
10 et la qualité de l'image.

Une première exigence concernant ces feuilles de verre est donc une stabilité dimensionnelle durant les différents traitements thermiques que les feuilles de verre subissent lors de la réalisation d'écrans de visualisation.

Des solutions ont déjà été apportées pour améliorer cette stabilité
15 dimensionnelle.

Une première solution déjà proposée consiste à faire subir à la feuille de verre un traitement de "précompaction"; un tel traitement consiste en un traitement thermique selon un cycle thermique établi en fonction de la composition de verre et des traitements thermiques que les feuilles de verre
20 subiront lors de la réalisation des écrans. Un tel traitement est par exemple réalisé sur des feuilles, réalisées à partir d'une composition de verre du type silico-sodo-calcique, avant d'effectuer les traitements thermiques correspondant à la fabrication de l'écran de visualisation.

Une autre solution également proposée consiste à réaliser des feuilles de
25 verre selon des compositions particulières présentant de hautes valeurs de Strain Point. Les traitements thermiques subis par de telles feuilles de verre conduisent à des variations dimensionnelles réduites par rapport à des compositions de verre de type silico-sodo-calcique plus usuelles.

Une dernière solution, notamment décrite dans les documents
30 WO99/13471 et WO99/15472 consiste à effectuer une trempe chimique des feuilles de verre du type silico-sodo-calcique usuel par trempage dans un bain alcalin.

Outre la meilleure stabilité dimensionnelle obtenue selon ces documents, cette solution satisfait une seconde exigence concernant l'application des écrans

de visualisation, car la trempe chimique effectuée sur les feuilles de verre leur confère des contraintes de compression superficielle renforçant leur propriété de résistance mécanique. En effet, de telles feuilles de verre vont subir énormément de manipulations, jusqu'à la fin du cycle de fabrication des écrans de visualisation, notamment du fait des multiples dépôts qui doivent être effectués. En outre, les feuilles de verre sont sollicitées durant les traitements thermiques liés aux dépôts de couches lors des procédés de fabrication d'écrans de visualisation. Ces sollicitations d'origine thermique donnent lieu à des risques de casses pendant la fabrication qui s'accroissent dès que le fabricant cherche à accélérer les cycles de fabrication et augmenter les cadences de production. Un renforcement des propriétés mécaniques permet ainsi de limiter au maximum les risques de casse desdits substrats en verre. Il apparaît par ailleurs que le renforcement créé lors de la trempe chimique, disparaît après les différents traitements thermiques effectués pour le dépôt des différentes couches.

Actuellement, il se dessine une nouvelle exigence concernant les substrats en verre pour la fabrication d'écrans de visualisation. En effet, l'industrie des écrans de visualisation souhaite fournir des écrans dont l'assemblage des verres ayant été réalisé, et donc l'intégralité des traitements thermiques ayant été réalisée, présente une résistance mécanique suffisante. Les écrans ainsi constitués doivent encore subir diverses manipulations pour effectuer la fin de fabrication et en outre, ils sont également susceptibles de subir des tensions lors de leur utilisation soit de nature accidentelle, soit simplement du fait de leur utilisation ; par exemple les écrans de type FED subissent des tensions créées par la pression atmosphérique qui s'exerce sur la surface du verre. Un autre exemple concerne les écrans plasma qui subissent des sollicitations thermiques dues notamment à des surchauffes du centre de l'écran par rapport aux bords.

Les inventeurs se sont ainsi donnés pour mission, la réalisation de substrats ou feuilles de verre, qui satisfont d'une part aux premières exigences évoquées, à savoir une stabilité dimensionnelle satisfaisante durant les traitements thermiques liés aux dépôts de couches et un renforcement mécanique créé avant lesdits traitements et d'autre part, présentant, après assemblage des feuilles de verre et donc après l'intégralité desdits traitements thermiques, une résistance mécanique satisfaisante.

Ce but a été atteint selon l'invention par un procédé de traitement d'une

feuille de verre constituée d'une composition de verre présentant un Strain Point (température correspondant à une viscosité de $10^{14,6}$ poises) supérieur à 540°C , destinée à la réalisation d'écrans de visualisation, ledit procédé comportant au moins un traitement d'échange ionique sur au moins une partie de la surface de la feuille de verre et un traitement de précompaction.

Le traitement de précompaction est un traitement réalisé à une température inférieure au point de ramollissement dilatométrique. Ce traitement permet de relaxer la structure de sorte qu'elle devienne plus stable durant les cycles thermiques ultérieurs tels que ceux correspondant aux différents dépôts de couches.

Ce traitement est ainsi avantageusement effectué à une viscosité du verre supérieure à 10^{12} poises.

De préférence, la feuille de verre présente une résistivité ρ (exprimée en Ohm.cm à 250°C) telle que $\log \rho > 7,5$. De telles résistivités sont particulièrement avantageuses dans le cas des écrans de visualisation du fait des tensions électriques élevées qui sont utilisées pour les faire fonctionner.

Avantageusement, et notamment pour obtenir des produits réalisables industriellement, le procédé de traitement est prévu pour s'appliquer à des feuilles de verre obtenues selon le procédé "float".

Selon une première réalisation de l'invention, le traitement de précompaction est combiné au traitement d'échange ionique et ainsi réalisé simultanément, le cycle thermique de l'échange ionique étant adapté pour réaliser une précompaction.

Selon une seconde réalisation de l'invention, le traitement est réalisé en deux étapes successives, la première consistant en une précompaction et la seconde consistant en un échange ionique sur au moins une partie de la surface de la feuille de verre.

Les inventeurs ont en effet su mettre en évidence que le traitement selon l'invention appliqué à des verres présentant un Strain Point supérieur à 540°C permet d'une part de satisfaire les contraintes de stabilité dimensionnelle et en outre confère à la feuille de verre un renforcement mécanique qui subsiste après des cycles thermiques correspondant aux dépôts de couches pour la fabrication d'écrans de visualisation.

Les résultats obtenus selon l'invention sont surprenants ; il était inattendu

que le renforcement obtenu par un traitement d'échange ionique sur des verres présentant un Strain Point élevé et une résistivité élevée puisse être suffisant et en outre se conserve (au moins partiellement) après les traitements thermiques correspondant à la fabrication d'écrans de visualisation. En effet, ces propriétés combinées de haute résistivité et de haut Strain Point nécessitent de limiter les concentrations en alcalins dans le verre, ce qui n'est pas favorable à l'échange d'ions dans le verre.

Selon une réalisation préférée de l'invention, le traitement de précompaction est un traitement thermique consistant en un palier d'une durée comprise entre 1 et 200 heures, et avantageusement selon certaines réalisations entre 1 et 20 heures, à une température comprise entre 400 et 660 °C, la température de palier étant atteinte en au moins une heure et de préférence en au moins deux heures et la température étant ensuite redescendue à 90°C en au moins une heure et de préférence en au moins trois heures.

Concernant le traitement d'échange ionique, celui-ci est réalisé selon une première variante par dépôt d'une pâte comportant un sel de potassium et un composé à haut point de fusion tel qu'un réfractaire à base d'alumine ou silice, ou sulfate ou chlorure, sur au moins une partie de la surface de la feuille de verre. Un tel procédé de renforcement par échange ionique est notamment décrit dans le brevet français FR -A- 2 353 501. Il permet d'être réalisé dans un temps relativement court en ne renforçant que les zones de la feuille de verre qui le nécessitent.

Selon une seconde variante de l'invention, l'échange ionique est réalisé, sur au moins une partie de la feuille de verre, dans un bain contenant au moins un sel de métal alcalin.

De façon préférée, le bain contient un sel de nitrate de potassium fondu pour effectuer un échange sodium/potassium à la surface de la feuille de verre.

De préférence encore, cette trempe chimique, ou échange ionique dans un bain, est effectuée à une température comprise entre 400 et 660 °C et avantageusement supérieure à 480 °C, pendant un temps compris entre 1 et 360 heures et avantageusement inférieur à 200 heures. Avantageusement, la montée en température dans le bain est effectuée en au moins une et de préférence deux heures. Avantageusement aussi, la température du bain est redescendue à 90°C en au moins une et de préférence trois heures.

L'invention propose également un substrat ou feuille de verre présentant des propriétés permettant de l'utiliser pour la fabrication d'écrans de visualisation.

Un tel substrat de verre, avantageusement obtenu selon le procédé "float", selon l'invention est constitué d'une composition de verre présentant un Strain Point supérieur à 540°C et présente, après au moins un traitement thermique destiné au dépôt d'une couche en vue de la fabrication d'un écran de visualisation, une valeur absolue de compaction inférieure à 60 ppm et une performance thermique DT supérieure à 130°C.

La composition de verre présente avantageusement un coefficient de dilatation supérieur à $65 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. De telles valeurs du coefficient de dilatation favorise notamment les opérations de scellement nécessaires lors de la fabrication d'écrans.

Avantageusement encore, la composition de verre présente une résistivité ρ (exprimée en Ohm.cm à 250 °C) telle que $\log \rho > 7,5$. Une telle valeur de résistivité est plus particulièrement adaptée aux tensions élevées qui peuvent exister dans les écrans de visualisation.

La valeur de compaction s'exprime en partie par million (ppm) et correspond à une grandeur illustrant la stabilité dimensionnelle du substrat en verre. Elle est déterminée après un traitement thermique en effectuant le rapport entre la variation dimensionnelle due au traitement thermique, par mesure sur l'échantillon avant et après ledit traitement thermique, et la longueur initiale correspondante mesurée sur le substrat. Le traitement thermique utilisé correspond à un palier de deux heures à 580°C, avec une montée en température de 10°C/min et ensuite une baisse de la température de 5°C/min. Un tel traitement est représentatif d'un, voire de plusieurs traitements thermiques subis par un substrat en verre, pour réaliser un écran de visualisation.

La performance thermique est déterminée par un test thermique de casse de substrats en verre ayant subis un façonnage usuel pour des écrans de visualisation. Ce test est effectué sur huit échantillons qui sont des plaques de verre, dont les dimensions sont 415*415 mm² et présentent une épaisseur de 2.8 mm. Ce test consiste à chauffer par rayonnement une plaque de verre en son centre, tout en maintenant les bords froids. Pour cela, les bords du substrat sont

pris en feuillure sous 12,5 mm de largeur dans un encadrement où circule de l'eau à 20°C. Le centre du substrat est chauffé par des résistances à 4°C/min. Les températures du centre et du bord sont enregistrées au moment de la casse. La performance thermique DT du substrat est la différence de températures centre/bord au moment de la casse. Cette performance thermique et le test thermique décrit ci-dessus sont très représentatifs de l'application d'écrans de visualisation. En effet, les fabricants de tels écrans souhaitent améliorer la productivité et pour cela augmenter notamment les vitesses de productions ; cela conduit naturellement à limiter les temps de chauffe et de refroidissement et soumet donc les substrats en verre à des chocs thermiques tout à fait identifiables au test précédemment décrit. En outre, lors de leur utilisation, il apparaît que la zone de visualisation des écrans subit une élévation de température du simple fait de l'utilisation alors que le bord du substrat enchâssé dans un cadre est maintenu à une température plus basse. Le test thermique est donc représentatif à la fois de sollicitations subies par les substrats en verre pendant la fabrication des écrans de visualisation et pendant l'utilisation desdits écrans.

Avantageusement, la composition de verre du substrat selon l'invention comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

SiO ₂	40	à	75	%
Al ₂ O ₃	0	à	12	%
Na ₂ O	0	à	9	%
K ₂ O	3,5	à	10	%
MgO	0	à	10	%
CaO	2	à	11	%
SrO	0	à	11	%
BaO	0	à	17	%
ZrO ₂	2	à	8	%

20 Selon une première réalisation préférée de l'invention, la composition de verre du substrat comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

SiO ₂	60,1 %
Al ₂ O ₃	3,3 %
Na ₂ O	3,7 %

K ₂ O	8,5 %
MgO	1 %
CaO	5,6 %
SrO	10,3 %
ZrO ₂	6,9 %

Selon une autre réalisation préférée de l'invention, la composition de verre du substrat comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

SiO ₂	68,3 %
Al ₂ O ₃	0,7 %
Na ₂ O	4,6 %
K ₂ O	5,6 %
MgO	0,1 %
CaO	9,7 %
SrO	6,5 %
ZrO ₂	4,1 %

5 D'autres détails et caractéristiques avantageuses de l'invention ressortiront ci-après de la description des mesures comparatives effectuées sur des substrats réalisés selon l'invention et sur d'autres substrats.

10 Pour réaliser des mesures comparatives, les inventeurs ont tout d'abord choisi deux compositions de verre pour réaliser des substrats, une première conforme à l'invention (composition I), c'est-à-dire présentant un Strain Point élevé, et une seconde (composition II) correspondant à un verre usuel de type silico-sodo-calcique. Le tableau ci-dessous présente le détail de ces compositions (en pourcentage pondéral) et les valeurs de Strain Point :

COMPOSITION I		COMPOSITION II	
SiO ₂	60,1 %	71	%
Al ₂ O ₃	3,3 %	0,6	%
Na ₂ O	3,7 %	13,6	%
K ₂ O	8,5 %	0,3	%
MgO	1 %	4,1	%
CaO	5,6 %	9,7	%
SrO	10,3 %	0	%
ZrO ₂	6,9 %	0	%

Strain Point 602 °C

508 °C

Les essais comparatifs ont consisté à faire des mesures de compaction et de performance thermique DT sur des substrats réalisés à partir des compositions de verre I et II, présentant une épaisseur de 2.8 mm, et ayant subi ou non des traitements de précompaction, de trempe chimique, ou une combinaison d'un traitement de précompaction et d'une trempe chimique. Tous les substrats subissent avant traitement un façonnage équivalent.

Le traitement de précompaction (noté par la suite T.P.) utilisé est défini en fonction de la composition de verre et des traitements thermiques subis ultérieurement. Pour nos essais des traitements de précompaction ont donc été définis de sorte qu'ils soient « stabilisateurs » pour le cycle thermique qui simule les étapes de fabrication d'écrans de visualisation et défini ci-après.

Le traitement de précompaction utilisé pour la composition I est un traitement thermique comportant une montée en 1 heure à 638 °C, une première descente en 5 heures à 552 °C et enfin une descente en 3 heures à température ambiante.

Le traitement de précompaction utilisé pour la composition II est un traitement thermique comportant un palier d'une durée de 2 heures à une température de 580 °C. Pour ce traitement de précompaction, la montée en température est effectuée à raison de 10 °C/min et ladite température du substrat est ensuite ramenée à 90 °C à raison de 5 °C/min.

La trempe chimique (notée par la suite T.C.) est réalisée dans un bain de nitrate de potassium à une température de 490 °C pendant 16 heures.

Les substrats en verre ayant subi aucun, un ou deux de ces traitements sont ensuite soumis à un cycle thermique simulant une ou plusieurs étapes de fabrication d'un écran de visualisation. Ce cycle théorique (que l'on nommera ensuite cycle fabrication) comporte un palier de deux heures à 580 °C avec une montée en température de 10 °C/min et ensuite une baisse de la température de 5 °C/min.

Les différents résultats concernant les valeurs de compaction (exprimées en ppm, avec une incertitude de ± 30 ppm) et les performances thermiques DT (exprimées en °C) sont regroupées dans le tableau qui suit.

La notation « brute » signifie que les substrats n'ont subi ni traitement de précompaction, ni traitement de trempe chimique.

	SUBSTRAT	Valeur de compaction (ppm)	DT avant cycle fabrication (°C)	DT après cycle fabrication (°C)
A	Composition I brute	346	125	-
B	Composition I + T.P.	0	80	-
C	Composition I + T.C.	174	275	210
D	Composition I + T.P. + T.C.	27	310	145
E	Composition II brute	465	110	-
F	Composition II + T.P.	0	100	-
G	Composition II + T.C.	-510	>320	-
H	Composition II + T.P. + T.C.	-490	>320	75

Avec T.P. : traitement de précompaction

T.C. : trempe chimique

Les valeurs de compaction sont mesurées après le "cycle fabrication". Les valeurs positives sont des valeurs exprimant une compaction du substrat et les valeurs négatives expriment une dilatation du substrat.

Les valeurs de performance thermique DT, qui n'apparaissent pas, n'ont pas été mesurées, soit parce que le substrat est inacceptable du fait de sa valeur de compaction, soit parce qu'il s'agit de substrats non renforcés.

Ces résultats montrent que le seul substrat satisfaisant une valeur de compaction inférieure à 60 ppm et une performance thermique DT supérieure à 130°C, après le cycle fabrication, est le substrat "D" réalisé à partir de la composition I, qui présente un Strain Point de 602°C et ayant subi un traitement de précompaction suivi d'une trempe chimique.

Les résultats et notamment la comparaison entre les essais "D" et "H" montrent que la stabilité dimensionnelle obtenue selon l'invention est a priori due notamment au choix de compositions de verre présentant des Strain Point élevés.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'une feuille de verre constituée d'une composition de verre présentant un Strain Point supérieur à 540°C, destinée à la réalisation d'un écran de visualisation, *caractérisé en ce qu'il* comporte au moins un traitement d'échange ionique sur au moins une partie de la surface de la feuille de verre et un traitement de précompaction.
2. Procédé selon la revendication 1, *caractérisé en ce que* le traitement de précompaction est un traitement thermique réalisé à des températures correspondant à des viscosités du verre supérieures à 10^{12} poises.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, *caractérisé en ce que* la composition de verre présente une résistivité ρ telle que $\log \rho > 7,5$.
4. Procédé selon la revendication 1 à 3, *caractérisé en ce que* les traitements d'échange ionique et de précompaction sont réalisés simultanément.
5. Procédé selon la revendication 1 à 3, *caractérisé en ce qu'il* comporte une première étape de précompaction et une seconde étape consistant en un échange ionique sur au moins une partie de la surface de la feuille de verre.
6. Procédé selon la revendication 5, *caractérisé en ce que* l'étape de précompaction est un traitement thermique consistant en un palier d'une durée comprise entre 1 et 20 heures à une température comprise entre 400 et 660 °C, en ce que cette température de palier est atteinte en au moins 1 heure, et en ce que la température est ensuite redescendue à 90°C en au moins 1 heure.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* l'échange ionique est réalisé par dépôt d'une pâte comportant un sel de potassium et un composé à haut point de fusion, sur au moins une partie de la surface de la feuille de verre.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, *caractérisé en ce que* l'échange ionique sur au moins une partie de la feuille de verre est réalisé dans un bain contenant au moins un sel de métal alcalin.
9. Procédé selon la revendication 8, *caractérisé en ce que* le bain contient un sel de nitrate de potassium fondu.
10. Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que l'échange ionique est effectué à une température comprise entre 400 et 660 °C pendant un temps compris entre 1 et 360 heures.

11. Substrat ou feuille de verre constitué d'une composition de verre présentant un Strain Point supérieur à 540°C, *caractérisé en ce qu'après* au moins un traitement thermique destiné au dépôt d'une couche en vue de la fabrication d'un écran de visualisation, le substrat présente une valeur de
5 compaction inférieure à 60 ppm, et en ce que le substrat présente une performance thermique DT supérieure à 130°C.

12. Substrat selon la revendication 11, *caractérisé en ce que* la composition de verre présente un coefficient de dilatation supérieur à $65.10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

10 13. Substrat selon la revendication 11 ou 12, *caractérisé en ce que* la composition de verre présente une résistivité ρ telle que $\log \rho > 7,5$.

14. Substrat selon l'une des revendications 11 à 13, *caractérisé en ce que* la composition de verre comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

SiO ₂	40	- 75	%
Al ₂ O ₃	0	- 12	%
Na ₂ O	0	- 9	%
K ₂ O	3,5	- 10	%
MgO	0	- 10	%
CaO	2	- 11	%
SrO	0	- 11	%
BaO	0	- 17	%
ZrO ₂	2	- 8	%

15 15. Substrat selon la revendication 14, *caractérisé en ce que* la composition de verre comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

SiO ₂	60,1 %
Al ₂ O ₃	3,3 %
Na ₂ O	3,7 %
K ₂ O	8,5 %
MgO	1 %
CaO	5,6 %
SrO	10,3 %
ZrO ₂	6,9 %

16. Substrat selon la revendication 14, *caractérisé en ce que* la composition de verre comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

SiO ₂	68,3 %
Al ₂ O ₃	0,7 %
Na ₂ O	4,6 %
K ₂ O	5,6 %
MgO	0,1 %
CaO	9,7 %
SrO	6,5 %
ZrO ₂	4,1 %

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/03242

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C03C23/00 C03C21/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 776 844 A (COURTEMANCHE GILLES ET AL) 7 July 1998 (1998-07-07) column 6, line 49 - line 67 ---	1-16
Y	FR 2 595 091 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 4 September 1987 (1987-09-04) claims ---	1-16
X	US 5 780 371 A (JOUSSE DIDIER ET AL) 14 July 1998 (1998-07-14) column 4, line 5 - line 67 ---	1-14
A	US 5 916 656 A (MURANO YOSHIO ET AL) 29 June 1999 (1999-06-29) claims 1,2 --- -/--	1-4,7-9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 March 2001

Date of mailing of the international search report

16/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Reedijk, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No
PCT/FR 00/03242

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 08, 30 June 1998 (1998-06-30) & JP 10 067544 A (NISSIN ELECTRIC CO LTD), 10 March 1998 (1998-03-10) abstract</p> <p>-----</p>	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/03242

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5776844	A	07-07-1998	FR 2725714 A	19-04-1996
			FR 2727399 A	31-05-1996
			AU 3749095 A	06-05-1996
			BR 9506412 A	09-09-1997
			CN 1140443 A	15-01-1997
			CN 1183390 A	03-06-1998
			CZ 9601714 A	11-12-1996
			EP 0734356 A	02-10-1996
			EP 0882685 A	09-12-1998
			EP 0887321 A	30-12-1998
			FI 962434 A	12-06-1996
			WO 9611887 A	25-04-1996
			HU 76866 A	29-12-1997
			JP 9507207 T	22-07-1997
			NO 962457 A	11-06-1996
			PL 314956 A	30-09-1996
			US 5958812 A	28-09-1999
			AT 166858 T	15-06-1998
			AU 3656495 A	06-05-1996
			CN 1139914 A, B	08-01-1997
			CZ 9601713 A	11-12-1996
			DE 69502806 D	09-07-1998
			DE 69502806 T	04-03-1999
			EP 0734357 A	02-10-1996
			WO 9611888 A	25-04-1996
			HU 76865 A	29-12-1997
			JP 9507206 T	22-07-1997
			US 5780371 A	14-07-1998
FR 2595091	A	04-09-1987	NONE	
US 5780371	A	14-07-1998	FR 2725713 A	19-04-1996
			FR 2727399 A	31-05-1996
			AT 166858 T	15-06-1998
			AU 3656495 A	06-05-1996
			CN 1139914 A, B	08-01-1997
			CZ 9601713 A	11-12-1996
			DE 69502806 D	09-07-1998
			DE 69502806 T	04-03-1999
			EP 0734357 A	02-10-1996
			WO 9611888 A	25-04-1996
			HU 76865 A	29-12-1997
			JP 9507206 T	22-07-1997
			AU 3749095 A	06-05-1996
			BR 9506412 A	09-09-1997
			CN 1140443 A	15-01-1997
			CN 1183390 A	03-06-1998
			CZ 9601714 A	11-12-1996
			EP 0734356 A	02-10-1996
			EP 0882685 A	09-12-1998
			FI 962434 A	12-06-1996
			WO 9611887 A	25-04-1996
			HU 76866 A	29-12-1997
			JP 9507207 T	22-07-1997
			NO 962457 A	11-06-1996
			PL 314956 A	30-09-1996
			US 5776844 A	07-07-1998
			US 5958812 A	28-09-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/03242

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5916656 A	29-06-1999	JP 2951571 B	20-09-1999
		JP 9022525 A	21-01-1997
		JP 2998948 B	17-01-2000
		JP 9124343 A	13-05-1997
		JP 2998949 B	17-01-2000
		JP 9124345 A	13-05-1997
		JP 8231233 A	10-09-1996
		SG 49584 A	15-06-1998
		US 5654057 A	05-08-1997
		US 5725625 A	10-03-1998
		US 5681609 A	28-10-1997
<hr/>			
JP 10067544 A	10-03-1998	NONE	
<hr/>			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem: Internationale No

PCT/FR 00/03242

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C03C23/00 C03C21/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 5 776 844 A (COURTEMANCHE GILLES ET AL) 7 juillet 1998 (1998-07-07) colonne 6, ligne 49 - ligne 67 ---	1-16
Y	FR 2 595 091 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 4 septembre 1987 (1987-09-04) revendications ---	1-16
X	US 5 780 371 A (JOUSSE DIDIER ET AL) 14 juillet 1998 (1998-07-14) colonne 4, ligne 5 - ligne 67 ---	1-14
A	US 5 916 656 A (MURANO YOSHIO ET AL) 29 juin 1999 (1999-06-29) revendications 1,2 --- -/--	1-4, 7-9

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 mars 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/03/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Reedijk, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No
PCT/FR 00/03242

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 08, 30 juin 1998 (1998-06-30) & JP 10 067544 A (NISSIN ELECTRIC CO LTD), 10 mars 1998 (1998-03-10) abrégé</p> <p>-----</p>	1-13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem Internationale No

PCT/FR 00/03242

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5776844 A	07-07-1998	FR 2725714 A	19-04-1996
		FR 2727399 A	31-05-1996
		AU 3749095 A	06-05-1996
		BR 9506412 A	09-09-1997
		CN 1140443 A	15-01-1997
		CN 1183390 A	03-06-1998
		CZ 9601714 A	11-12-1996
		EP 0734356 A	02-10-1996
		EP 0882685 A	09-12-1998
		EP 0887321 A	30-12-1998
		FI 962434 A	12-06-1996
		WO 9611887 A	25-04-1996
		HU 76866 A	29-12-1997
		JP 9507207 T	22-07-1997
		NO 962457 A	11-06-1996
		PL 314956 A	30-09-1996
		US 5958812 A	28-09-1999
		AT 166858 T	15-06-1998
		AU 3656495 A	06-05-1996
		CN 1139914 A, B	08-01-1997
		CZ 9601713 A	11-12-1996
		DE 69502806 D	09-07-1998
		DE 69502806 T	04-03-1999
		EP 0734357 A	02-10-1996
		WO 9611888 A	25-04-1996
		HU 76865 A	29-12-1997
		JP 9507206 T	22-07-1997
		US 5780371 A	14-07-1998
FR 2595091 A	04-09-1987	AUCUN	
US 5780371 A	14-07-1998	FR 2725713 A	19-04-1996
		FR 2727399 A	31-05-1996
		AT 166858 T	15-06-1998
		AU 3656495 A	06-05-1996
		CN 1139914 A, B	08-01-1997
		CZ 9601713 A	11-12-1996
		DE 69502806 D	09-07-1998
		DE 69502806 T	04-03-1999
		EP 0734357 A	02-10-1996
		WO 9611888 A	25-04-1996
		HU 76865 A	29-12-1997
		JP 9507206 T	22-07-1997
		AU 3749095 A	06-05-1996
		BR 9506412 A	09-09-1997
		CN 1140443 A	15-01-1997
		CN 1183390 A	03-06-1998
		CZ 9601714 A	11-12-1996
		EP 0734356 A	02-10-1996
		EP 0882685 A	09-12-1998
		FI 962434 A	12-06-1996
		WO 9611887 A	25-04-1996
		HU 76866 A	29-12-1997
		JP 9507207 T	22-07-1997
		NO 962457 A	11-06-1996
		PL 314956 A	30-09-1996
		US 5776844 A	07-07-1998
		US 5958812 A	28-09-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem: Internationale No

PCT/FR 00/03242

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5916656 A	29-06-1999	JP 2951571 B	20-09-1999
		JP 9022525 A	21-01-1997
		JP 2998948 B	17-01-2000
		JP 9124343 A	13-05-1997
		JP 2998949 B	17-01-2000
		JP 9124345 A	13-05-1997
		JP 8231233 A	10-09-1996
		SG 49584 A	15-06-1998
		US 5654057 A	05-08-1997
		US 5725625 A	10-03-1998
		US 5681609 A	28-10-1997
<hr/>			
JP 10067544 A	10-03-1998	AUCUN	
<hr/>			